

**TONER AND IMAGE FORMING METHOD**

**Publication number:** JP2001281927  
**Publication date:** 2001-10-10  
**Inventor:** MATSUSHIMA ASAO; NAGASE TATSUYA; SHIRASE  
AKIZO; SOEDA KAORI; YAMAZAKI HIROSHI  
**Applicant:** KONISHIROKU PHOTO IND  
**Classification:**  
**- international:** G03G9/08; G03G9/087; G03G15/20; G03G9/08;  
G03G9/087; G03G15/20; (IPC1-7): G03G9/087;  
G03G9/08; G03G15/20  
**- european:**  
**Application number:** JP20000094475 20000330  
**Priority number(s):** JP20000094475 20000330

**Report a data error here**

**Abstract of JP2001281927**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide toners which are used in an image forming method including a stage for forming color fixed images by a fixing device not supplied with silicone oil when the color image are formed by an intermediate transfer system, have good offset resistance and are capable of forming the color images having excellent color reproducibility in a wide range for a long period of time.  
**SOLUTION:** The toners are used in the image forming method including a stage for forming a latent image on a latent image carrying member, a stage for developing the latent image by a developer containing the toners, a stage for transferring the toner image formed on the latent image carrying member to an intermediate transfer medium, a stage for transferring the toner image transferred and formed on the intermediate transfer medium on an image forming base and a stage for fixing the toner image transferred and formed on the image forming base by the fixing device of a hot roller fixing system. The toners described above contain at least binder resins, coloring agents and release agents and are obtained by salting out/fusing of the resin particles containing the release agents in the binder resins and coloring agent particles.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide





(3)

【0009】本発明は以上のような事情に基いてなされたものである。本発明の目的は、中間転写方式によりカラー画像を形成する場合において、シリコンオイルを供給しない、または、シリコンオイルの供給量がきわめて低い定着装置により、カラー定着画像を形成する工程を含む画像形成方法に使用して色再現性に優れたカラー画像を形成することである。本発明の他の目的は、中間転写方式を用いてカラー画像を形成する場合において、シリコンオイルを供給しない、または、シリコンオイルの供給量がきわめて低い定着装置により、カラー定着画像を形成する工程を含む場合であっても、オフセット現象を発生させず、色再現性に優れたカラー画像を長期間にわたって形成することができる画像形成方法を提供することにある。

【0010】  
【課題を解決するための手段】本発明のトナーは、潜像担持体上に潜像を形成する工程、トナーを含む現像剤で当該潜像を現像する工程、前記潜像担持体上に形成されたトナー像を中間転写体に転写する工程、前記中間転写体に転写形成されたトナー像を画像形成支持体に転写する工程、および前記画像形成支持体に転写形成されたトナー像を熱ローラー定着装置により定着する工程を含む画像形成方法に使用されるトナーにおいて、少なくとも結着樹脂と着色剤と難型剤とを含有し、結着樹脂中に難型剤を含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析/融着させて得られることを特徴とする。

【0011】本発明のトナーにおいては、前記定着装置が、加熱ローラーと、この加熱ローラーに当接する加圧ローラーとを備える場合には、当該加熱ローラーへのシリコンオイルの供給量が2mg/A4以下であることが好ましい。

【0012】本発明の画像形成方法は、潜像担持体上に潜像を形成する工程、トナーを含む現像剤で当該潜像を現像する工程、前記潜像担持体上に形成されたトナー像を中間転写体に転写する工程、前記中間転写体に転写形成されたトナー像を画像形成支持体に転写する工程、および前記画像形成支持体に転写形成されたトナー像を熱ローラー定着装置により定着する工程を含む画像形成方法において、前記トナーは、少なくとも結着樹脂と着色剤と難型剤とを含有し、結着樹脂中に難型剤を含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析/融着させて得られることを特徴とする。

【0013】本発明の画像形成方法においては、前記定着装置が、加熱ローラーと、この加熱ローラーに当接する加圧ローラーとを備える場合には、当該加熱ローラーへのシリコンオイルの供給量が2mg/A4以下であることが好ましい。

【0014】本発明において、「塩析/融着」とは、塩析(粒子の凝集)と融着(粒子間の界面消失)とが同時に起こること、または、塩析と融着とを同時に起こさせる行為をいう。塩析と融着とを同時に進行させるためには、樹脂粒子を構成する樹脂のガラス転移温度(Tg)以上の温度条件下において粒子(樹脂粒子、着色剤粒子)を凝集させる必要がある。

(4)

【0015】本発明者は鋭意検討した結果、中間転写方式によりカラー画像を形成する場合において、トナー自体の構造を特定のものとすることで、オフセット現象を発生させることなく、色再現性に優れたカラー画像を安定的に形成することができることを見出し、本発明者らは、重合トナーの特性である表面の均一性を維持しつつ、定着特性、特に定着装置を構成する加熱ローラーへのオフセット現象を抑制することのできるトナーを種々検討し、発明を完成されたものである。

【0016】本発明では、トナーとして難型剤を含有する樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析/融着させて得られた会合型トナーを使用すること、上記目的を達成することができた。この理由としては明確ではないが、いわゆる懸濁重合トナーとは異なり、難型剤自体が樹脂粒子中に含有されており、その樹脂粒子を着色剤粒子と塩析/融着させることでトナーが形成されているため、トナーの表面近傍に難型剤が存在しているにもかかわらず、難型剤の分布が均質であるので、トナー粒子間におけるトナーの表面性が均質なものとなっており、転写性を損なうことなく、難型性を発揮することができたものと推定される。

【0017】  
【作用】(1)本発明のトナーは、難型剤(樹脂粒子中に含有されている難型剤)が表面に存在するトナー粒子から構成されているので、良好なオフセット性を発揮することができる。

(2)本発明のトナーは、難型剤を含有する樹脂粒子を塩析/融着法により会合させて得られるので、難型剤単に添加したときに問題となる色割りの発生がなくて光透過率が高い。この結果、色再現性に優れたカラー定着画像を形成することができる。

(3)本発明のトナーは、難型剤を含有する樹脂粒子を塩析/融着法により会合させて得られるので、トナー粒子間での表面性が均質であり、安定した帯電性を有するものとなる。その結果、中間転写方式に使用する場合であっても、トナー粒子間で転写性に差がなく、色再現性に優れたカラー定着画像を形成することができる。

【0018】  
【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

トナー→本発明のトナーは、結着樹脂と着色剤と難型剤とを含有するトナーであって、結着樹脂中に難型剤を含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析/融着させて

5

得られる会合型の粒子から構成される。  
【0019】<難型剤>本発明のトナーを構成する難型剤としては、特に限定されるものではないが、下記一般式(1)で示される結晶性のエステル化合物(以下、「特定のエステル化合物」という。)からなるものであることが好ましい。

【0020】

一般式(1)：R<sup>1</sup>- (OCO-R<sup>2</sup>)<sub>n</sub>

【0021】(式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ、置換基を有しているもよい炭素数が1～40の炭化水素基を示し、nは1～4の整数である。)

【0022】<特定のエステル化合物>特定のエステル化合物を示す一般式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ、置換基を有しているもよい炭化水素基を示す。炭化水素基R<sup>1</sup>の炭素数は1～40とされ、好\*

1) CH<sub>3</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-COO- (CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-CH<sub>3</sub>、

2) CH<sub>3</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>19</sub>-COO- (CH<sub>2</sub>)<sub>19</sub>-CH<sub>3</sub>、

3) CH<sub>3</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>29</sub>-COO- (CH<sub>2</sub>)<sub>29</sub>-CH<sub>3</sub>、

4) CH<sub>3</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-COO- (CH<sub>2</sub>)<sub>19</sub>-CH<sub>3</sub>、

5) CH<sub>3</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>19</sub>-COO- (CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-COO- (CH<sub>2</sub>)<sub>19</sub>-CH<sub>3</sub>、

6) CH<sub>3</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>19</sub>-COO- (CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CO- (CH<sub>2</sub>)<sub>29</sub>-CH<sub>3</sub>、

7) CH<sub>3</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>29</sub>-COO- (CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CO- (CH<sub>2</sub>)<sub>29</sub>-CH<sub>3</sub>、

8) CH<sub>3</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>19</sub>-COO-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-CO- (CH<sub>2</sub>)<sub>29</sub>-CH<sub>3</sub>、

9) CH<sub>3</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>19</sub>-COO-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-CO- (CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-CH<sub>3</sub>、

【0024】

【化2】

6

\*ましくは1～20、更に好ましくは2～5とされる。炭化水素基R<sup>2</sup>の炭素数は1～40とされ、好ましくは16～30、更に好ましくは18～26とされる。また、一般式(1)において、nは1～4の整数とされ、好ましくは2～4、さらに好ましくは3～4、特に好ましくは4とされる。特定のエステル化合物は、アルコールとカルボン酸との脱水縮合反応により好適に合成することができ、最も好適な特定のエステル化合物としては、ペンタエリスリトールテトラベヘン酸エステルを挙げることもできる。特定のエステル化合物の具体例として、下記式(1)～(22)に示す化合物を例示することができる。

【0023】

【化1】

CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

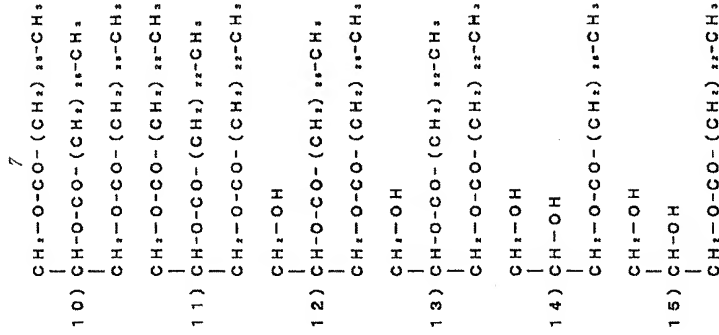
CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

CH<sub>3</sub>、

(5)

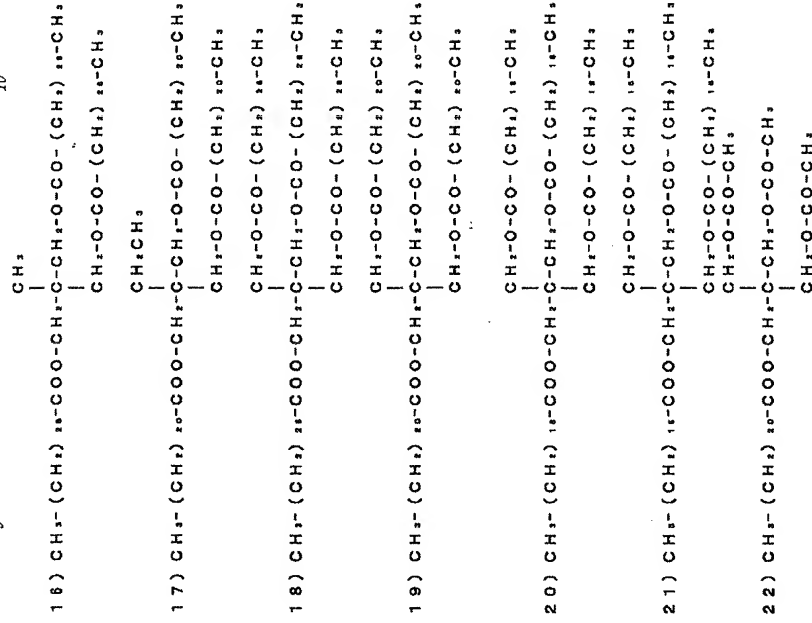
8

【0025】  
【化3】

(6)

9

10



【0026】＜離型剤の含有割合＞本発明のトナーにおける離型剤の含有割合としては、通常1～30質量%とされ、好ましくは2～20質量%、更に好ましくは3～15質量%とされる。

【0027】＜離型剤を含有する樹脂粒子＞本発明において「離型剤を含有する樹脂粒子」は、結着樹脂を得るための単量体中に離型剤を溶解させ、得られる単量体溶液を水系媒体中に分散させ、この系を重合処理することにより、ラテックス粒子として得ることができる。かかる樹脂粒子の重量平均粒径は50～2000nmであることが好ましい。結着樹脂中に離型剤を含有する樹脂粒子を得るための重合法としては、乳化重合法、懸濁重合法、シード重合法などの造粒重合法を挙げることができる。

【0028】離型剤を含有する樹脂粒子を得るための好ましい重合法としては、臨界ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、単量体中に離型剤を溶解してなる単量体溶液を、機械的エネルギーを利用して油滴分散させて分散液を調製し、得られた分散液

に水溶性重合開始剤を添加して、ラジカル重合させる方法（以下、この明細書において「ミニエマルジョン法」という。）を挙げることができる。なお、水溶性重合開始剤を添加することに代えて、または、当該水溶性重合開始剤を添加することともに、油溶性の重合開始剤を前記単量体溶液中に添加してもよい。

【0029】ここに、機械的エネルギーによる油滴分散を行うための分散機としては、特に限定されるものではないが、例えば、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クレアミックス（CLEARMIX）」（エム・テック（株）製）、超音波分散機、機械式ホモジナイザー、マントゴンリンおよび圧力式ホモジナイザーなどを挙げることができる。また、分散粒子径としては、10～1000nmとされ、好ましくは30～300nmとされる。

【0030】＜結着樹脂＞本発明のトナーを構成する結着樹脂は、GPCにより測定される分子量分布で100,000～1,000,000の領域にピークまたは肩を有する高分子量成分と、1,000～20,000

(7)

11

の領域にピークまたは肩を有する低分子量成分とを含有する樹脂であることが好ましい。

【0031】ここに、GPCによる樹脂の分子量の測定方法としては、測定試料0.5～5.0mg（具体的に1mg）に対してTHFを1cc加え、マグネチックスターラーなどを用いて室温にて攪拌を行って十分に溶解させる。次に、ポリアサイズ0.45～0.50 $\mu$ mのメンブランフィルターで処理した後にGPCへ投入する。

【0032】GPCの測定条件としては、4.0℃にてカラムを安定化させ、THFを毎分1ccの流速で流し、1mg/ccの濃度の試料を約100μl注入して測定する。カラムは、市販のポリスチレンジェルカラムを組み合わせることで使用することが好ましい。例えば、昭和電工社製のShodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807の組合せや、東ソノ社製のTSKゲル1000H、G200H、G3000H、G4000H、G5000H、G6000H、G7000H、TSK guard columnの組合せなどを挙げることができる。また、検出器としては、屈折率検出器（IR検出器）またはUV検出器を用いるとよい。試料の分子重量測定では、試料の含有する分子重量分布を単分散のポリスチレン標準粒子を用いて作成した検量線を用いて算出する。検量線作成用のポリスチレンとしては10点程度用いるとよい。

【0033】以下、樹脂組成の構成材料および調製方法（電合方法）について説明する。

〔単量体〕樹脂粒子を得るために使用する重合性単量体としては、ラジカル重合性単量体を必須の構成成分とし、必要に応じて架橋剤を使用することができる。また、以下の酸性基を有するラジカル重合性単量体または、塩基性基を有するラジカル重合性単量を少なくとも1種類含有させることが好ましい。

【0034】(1) ラジカル重合性単量体：ラジカル重合性単量体としては、特に限定されるものではなく従来公知のラジカル重合性単量体を用いることができる。また、要求される特性を満たすように、1種または2種以上の上のものを組み合わせて用いることができる。具体的には、芳香族系ビニル単量体、(メタ) アクリル酸エステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、ビニルエーテル系単量体、(メタ) アクリル酸エステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体、ジオレフィン系単量体、ハロゲン化ジオレフィン系単量体等を用いることができる。

**【0035】**芳香族系ニビ量単位としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メタキシチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-*n*-テトラデシルスチレン、*p*-*n*-ヘキサデシルスチレン、*p*-*n*-オクタデシルスチレン、*p*-*n*-イコサシルスチレン、*p*-*n*-ヘキサメチルベンゼン、*p*-*n*-オクタメチルベンゼン、*p*-*n*-デカメチルベンゼン、*p*-*n*-ドodecamethylbenzene、*p*-*n*-tetradecamethylbenzene、*p*-*n*-hexadecamethylbenzene、*p*-*n*-octadecamethylbenzene、*p*-*n*-icosamethylbenzene、*p*-*n*-docosamethylbenzene、*p*-*n*-triacontamethylbenzene、*p*-*n*-pentacosamethylbenzene、*p*-*n*-heptacosamethylbenzene、*p*-*n*-nonacosamethylbenzene、*p*-*n*-triacontamethylbenzene、*p*-*n*-hentriacontamethylbenzene、*p*-*n*-dotriacontamethylbenzene、*p*-*n*-pentatriacontamethylbenzene、*p*-*n*-sexatriacontamethylbenzene、*p*-*n*-octatriacontamethylbenzene、*p*-*n*-nonatriacontamethylbenzene、*p*-*n*-triacontamethylstyrene、*p*-*n*-hentriacontamethylstyrene、*p*-*n*-dotriacontamethylstyrene、*p*-*n*-pentatriacontamethylstyrene、*p*-*n*-sexatriacontamethylstyrene、*p*-*n*-octatriacontamethylstyrene、*p*-*n*-nonatriacontamethylstyrene、*p*-*n*-triacontamethylvinylbenzene、*p*-*n*-hentriacontamethylvinylbenzene、*p*-*n*-dotriacontamethylvinylbenzene、*p*-*n*-pentatriacontamethylvinylbenzene、*p*-*n*-sexatriacontamethylvinylbenzene、*p*-*n*-octatriacontamethylvinylbenzene、*p*-*n*-nonatriacontamethylvinylbenzene、*p*-*n*-triacontamethylacetylene、*p*-*n*-hentriacontamethylacetylene、*p*-*n*-dotriacontamethylacetylene、*p*-*n*-pentatriacontamethylacetylene、*p*-*n*-sexatriacontamethylacetylene、*p*-*n*-octatriacontamethylacetylene、*p*-*n*-nonatriacontamethylacetylene、*p*-*n*-triacontamethylpropyne、*p*-*n*-hentriacontamethylpropyne、*p*-*n*-dotriacontamethylpropyne、*p*-*n*-pentatriacontamethylpropyne、*p*-*n*-sexatriacontamethylpropyne、*p*-*n*-octatriacontamethylpropyne、*p*-*n*-nonatriacontamethylpropyne、*p*-*n*-triacontamethylbutyne、*p*-*n*-hentriacontamethylbutyne、*p*-*n*-dotriacontamethylbutyne、*p*-*n*-pentatriacontamethylbutyne、*p*-*n*-sexatriacontamethylbutyne、*p*-*n*-octatriacontamethylbutyne、*p*-*n*-nonatriacontamethylbutyne、*p*-*n*-triacontamethylpentayne、*p*-*n*-hentriacontamethylpentayne、*p*-*n*-dotriacontamethylpentayne、*p*-*n*-pentatriacontamethylpentayne、*p*-*n*-sexatriacontamethylpentayne、*p*-*n*-octatriacontamethylpentayne、*p*-*n*-nonatriacontamethylpentayne、*p*-*n*-triacontamethylhexayne、*p*-*n*-hentriacontamethylhexayne、*p*-*n*-dotriacontamethylhexayne、*p*-*n*-pentatriacontamethylhexayne、*p*-*n*-sexatriacontamethylhexayne、*p*-*n*-octatriacontamethylhexayne、*p*-*n*-nonatriacontamethylhexayne、*p*-*n*-triacontamethylheptyne、*p*-*n*-hentriacontamethylheptyne、*p*-*n*-dotriacontamethylheptyne、*p*-*n*-pentatriacontamethylheptyne、*p*-*n*-sexatriacontamethylheptyne、*p*-*n*-octatriacontamethylheptyne、*p*-*n*-nonatriacontamethylheptyne、*p*-*n*-triacontamethyloctayne、*p*-*n*-hentriacontamethyloctayne、*p*-*n*-dotriacontamethyloctayne、*p*-*n*-pentatriacontamethyloctayne、*p*-*n*-sexatriacontamethyloctayne、*p*-*n*-octatriacontamethyloctayne、*p*-*n*-nonatriacontamethyloctayne、*p*-*n*-triacontamethylnonyne、*p*-*n*-hentriacontamethylnonyne、*p*-*n*-dotriacontamethylnonyne、*p*-*n*-pentatriacontamethylnonyne、*p*-*n*-sexatriacontamethylnonyne、*p*-*n*-octatriacontamethylnonyne、*p*-*n*-nonatriacontamethylnonyne、*p*-*n*-triacontamethyldecayne、*p*-*n*-hentriacontamethyldecayne、*p*-*n*-dotriacontamethyldecayne、*p*-*n*-pentatriacontamethyldecayne、*p*-*n*-sexatriacontamethyldecayne、*p*-*n*-octatriacontamethyldecayne、*p*-*n*-nonatriacontamethyldecayne、*p*-*n*-triacontamethylundecayne、*p*-*n*-hentriacontamethylundecayne、*p*-*n*-dotriacontamethylundecayne、*p*-*n*-pentatriacontamethylundecayne、*p*-*n*-sexatriacontamethylundecayne、*p*-*n*-octatriacontamethylundecayne、*p*-*n*-nonatriacontamethylundecayne、*p*-*n*-triacontamethyltridecayne、*p*-*n*-hentriacontamethyltridecayne、*p*-*n*-dotriacontamethyltridecayne、*p*-*n*-pentatriacontamethyltridecayne、*p*-*n*-sexatriacontamethyltridecayne、*p*-*n*-octatriacontamethyltridecayne、*p*-*n*-nonatriacontamethyltridecayne、*p*-*n*-triacontamethylpentadecayne、*p*-*n*-hentriacontamethylpentadecayne、*p*-*n*-dotriacontamethylpentadecayne、*p*-*n*-pentatriacontamethylpentadecayne、*p*-*n*-sexatriacontamethylpentadecayne、*p*-*n*-octatriacontamethylpentadecayne、*p*-*n*-nonatriacontamethylpentadecayne、*p*-*n*-triacontamethylheptadecayne、*p*-*n*-hentriacontamethylheptadecayne、*p*-*n*-dotriacontamethylheptadecayne、*p*-*n*-pentatriacontamethylheptadecayne、*p*-*n*-sexatriacontamethylheptadecayne、*p*-*n*-octatriacontamethylheptadecayne、*p*-*n*-nonatriacontamethylheptadecayne、*p*-*n*-triacontamethylnonadecayne、*p*-*n*-hentriacontamethylnonadecayne、*p*-*n*-dotriacontamethylnonadecayne、*p*-*n*-pentatriacontamethylnonadecayne、*p*-*n*-sexatriacontamethylnonadecayne、*p*-*n*-octatriacontamethylnonadecayne、*p*-*n*-nonatriacontamethylnonadecayne、*p*-*n*-triacontamethyltriacontayne、*p*-*n*-hentriacontamethyltriacontayne、*p*-*n*-dotriacontamethyltriacontayne、*p*-*n*-pentatriacontamethyltriacontayne、*p*-*n*-sexatriacontamethyltriacontayne、*p*-*n*-octatriacontamethyltriacontayne、*p*-*n*-nonatriacontamethyltriacontayne、*p*-*n*-triacontamethyltetratriacontayne、*p*-*n*-hentriacontamethyltetratriacontayne、*p*-*n*-dotriacontamethyltetratriacontayne、*p*-*n*-pentatriacontamethyltetratriacontayne、*p*-*n*-sexatriacontamethyltetratriacontayne、*p*-*n*-octatriacontamethyltetratriacontayne、*p*-*n*-nonatriacontamethyltetratriacontayne、*p*-*n*-triacontamethylpentatriacontayne、*p*-*n*-hentriacontamethylpentatriacontayne、*p*-*n*-dotriacontamethylpentatriacontayne、*p*-*n*-pentatriacontamethylpentatriacontayne、*p*-*n*-sexatriacontamethylpentatriacontayne、*p*-*n*-octatriacontamethylpentatriacontayne、*p*-*n*-nonatriacontamethylpentatriacontayne、*p*-*n*-triacontamethylhexatriacontayne、*p*-*n*-hentriacontamethylhexatriacontayne、*p*-*n*-dotriacontamethylhexatriacontayne、*p*-*n*-pentatriacontamethylhexatriacontayne、*p*-*n*-sexatriacontamethylhexatriacontayne、*p*-*n*-octatriacontamethylhexatriacontayne、*p*-*n*-nonatriacontamethylhexatriacontayne、*p*-*n*-triacontamethylheptatriacontayne、*p*-*n*-hentriacontamethylheptatriacontayne、*p*-*n*-dotriacontamethylheptatriacontayne、*p*-*n*-pentatriacontamethylheptatriacontayne、*p*-*n*-sexatriacontamethylheptatriacontayne、*p*-*n*-octatriacontamethylheptatriacontayne、*p*-*n*-nonatriacontamethylheptatriacontayne、*p*-*n*-triacontamethyloctatriacontayne、*p*-*n*-hentriacontamethyloctatriacontayne、*p*-*n*-dotriacontamethyloctatriacontayne、*p*-*n*-pentatriacontamethyloctatriacontayne、*p*-*n*-sexatriacontamethyloctatriacontayne、*p*-*n*-octatriacontamethyloctatriacontayne、*p*-*n*-nonatriacontamethyloctatriacontayne、*p*-*n*-triacontamethylnonacontayne、*p*-*n*-hentriacontamethylnonacontayne、*p*-*n*-dotriacontamethylnonacontayne、*p*-*n*-pentatriacontamethylnonacontayne、*p*-*n*-sexatriacontamethylnonacont

12

チレン、p-ノードデシルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、3, 4-ジクロロスチレン等のスチレン系單量体およびその誘導体が挙げられる。

【0036】(メタ)アクリリル酸エステル単量体としては、アクリリル酸メチル、アクリリル酸エチル、アクリリル酸プロピル、アクリリル酸-2-エチルヘキシル、アクリリル酸シクロヘキシル、アクリリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、 $\beta$ -ヒドロキシアクリル酸エチル、 $\gamma$ -アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアチル、メタクリル酸ジエチル、メタクリル酸アミノエチル等が挙げられる。

【0037】ビニルエステル系単体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ペンゾエ酸ビニル等が挙げられる。

【0038】ビニルエーテル系単体としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等が挙げられる。モノオレフィン系単体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。

【0039】ジオレフィン系単体としては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等が挙げられる。

【0040】ハロゲン化オレフィン系単量体としては、塩化ビニル、臭化ビニリデン、塩化ビニル等が挙げられる。

【0041】(2) 架橋剤：架橋剤としては、トナーの特性を改良するためにラジカル重合性架橋剤を添加してもよい。ラジカル重合性架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレンジグリコールジメタクリレート、ポリエチレンジグリコールジメタクリレート、フタル酸ジアルル等の不飽和結合を2個以上有するものが挙げられる。

【0042】(3) 酸性基または塩基性基を有するラジカル重合性単量体：酸性基を有するラジカル重合性単量体として、例えば、カルボキシ基含有単量体、スルホン酸基含有単量体、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン

ン、第4級アミノニウム塩等のアミン系の化合物を用いることができる。酸性基を有するラジカル重合性単量体としては、カルボン酸基含有単量体として、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイル酸、プロパチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステル等が挙げられる。スルホン酸基含有単量体としては、スチレンスルホン酸、アクリルスルホン酸、クロロアクリルスルホン酸、アリルスルホン酸、クロロアリルスルホン酸、オクチルアリルスルホン酸等が挙げられる。これらは、アリルスルホン酸やオクチルアリルスルホン酸を主成分とする金属塩あるいはカルシウムなどのアルカリ土類金属塩の金属塩である。これらは、アリルスルホン酸やオクチルアリルスルホン酸を主成分とする金属塩の金属塩である。

13

構造であつてもよい。

**【0043】** 塩基性を有するラジカル重合性単量体としては、アミン系の化合物が挙げられ、ジメチルアミノエチルメルタクリレート、ジメチルアリノエチルメルタクリレート、ジエチルメルタクリレート、ジェチルメルタクリレート、ジフェニルメルタクリレート、および上記4化合物の4級アンモニウム塩、3-ジメチルアミノフェニルメルタクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩、アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N,N-ジアシルアクリルアミド、ペリarylアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミド；ビニルビリジン、ビニルピロリドン；ビニル-N-メチルピリジニウムクロライド、ビニル-N-ethylピリジニウムクロライド、N,N-ジアリルメルタンモニウムクロライド、N,N-ジアリアルキルアンモニウムクロライド等を挙げることもできる。

【0044】本発明に用いられるラジカル重合性単量体としては、酸基を有するラジカル重合性単量体または、塩基性を有するラジカル重合性単量体が単量体全体の0.1〜1.5質量%使用することが好ましく、ラジカル重合性架橋剤はその特性によるが、全ラジカル重合性単量体に対して0.1〜1.0質量%の範囲で使用することが好ましい。

【0045】〔連鎖移動〕樹脂粒子の分子量を調整することを目的として、一般的に用いられる連鎖移動剤を用いることが可能である。連鎖移動剤としては、特に限定されるものではなく例えばオクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、*tert*-ブチルメルカプタン、四臭化素およびスチレンダイマー等が使用される。

【0046】〔重合開始剤〕本發明に用いられるラジカル重合開始剤は水溶性であれば適宜使用が可能である。例えば過酸化塩（過酸化カリウム、過酸化アンモニウム）等、アゾ系化合物、4，4'-アゾビス（2-シアノジソノブチル）塩等、2，2'-アゾビス（2-アミノジソノブチル）塩等、パーオキシ化合物等が挙げられる。更に上記ラジカル性重合開始剤は、必要に応じて還元剤と組み合わせて使用される事が可能である。レドックス系開始剤を用いる事で、重合活性が上昇し重合温度の低下が図れ、更に重合時間の短縮が期待できる。重合温度は、重合開始剤の最低ラジカル生成温度以上であればどの温度を選択しても良いが例えば50℃から90℃の範囲が用いられる。但し、常温開始の重合開始剤、例えば過酸化水素-還元剤（アスコルビン酸等）の組み合わせを用いる事で、室温またはそれ以上の温度で重合する事も可能である。

【0047】〔界面活性剤〕前述のラジカル重合性単量体を使用して重合を行うためには、界面活性剤を使用し、水系媒体中に油滴分散を行う必要がある。この際に使

71

用することのできる界面活性剤としては特に限定されるものではないが、下記のオニオン性界面活性剤を好適なものとして挙げることができる。オニオン性界面活性剤の例として、スルホン酸塩（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリールアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、3, 3'-ジアルキルジフェニル尿素-4, 4'-ジアゾビス-アミン-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アゾ-ベンゼン-4, 2, 2, 5, 5'-テトラメチル-トリフェニルメタン-4, 4'-ジアゾビス-β-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム等）、硫酸エステル塩（ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクタシル硫酸ナトリウム等）、脂肪族（オレフィン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム等）が挙げられる。また、ノニオン性界面活性剤も使用することができる。具体的に、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニルピロリドンと高級脂肪酸の組み合わせ、ポリエチレングリコールと高級脂肪酸とのエステル、アルキルフェニルポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドとポリエチレンオキサイドとポリエチレンオキサイドと高級脂肪酸とのエステル、高級脂肪酸とポリエチレングリコールのエステル、ソルビタンエステル等が挙げることができる。

【0048】＜着色剤＞本発明のトナーを構成する着色剤としては無機顔料、有機顔料、染料を挙げることができる。無機顔料としては、従来公知のものを用いることができる。具体的無機顔料は以下に例示する。黒色の顔料としては、例えば、フラーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、トンプソンブラック等のカーボンブラック、更にグラネイト、フレイト等の磁性粉も用いられる。これらの無機顔料は所望に応じて単独または複数を選択併用する事が可能である。また顔料の添加量は重合体に対して2～20質量%であり、好ましくは3～15質量%が選択される。磁性トナーとして使用する場合には、前述のマグネタイトを添加することができる。この場合には所定の磁性特性を付与する観点から、トナー中に20～60質量%添加することが好ましい。

【0049】有機顔料及び染料としても従来公知のものを用いることができる。具体的な有機顔料及び染料として下下に例示する。マゼンタまたはレッド用の顔料としては、C. I. ビグメントレッド2、C. I. ビグメントレッド3、C. I. ビグメントレッド5、C. I. ビグメントレッド6、C. I. ビグメントレッド7、C. I. ビグメントレッド15、C. I. ビグメントレッド16、C. I. ビグメントレッド48:1、C. I. ビグメントレッド53:1、C. I. ビグメントレッド57:1、C. I. ビグメントレッド122、C. I. ビグメント

(9)

15

グアムントレット123、C. I. ビグメントレット13  
9、C. I. ビグメントレット144、C. I. ビグメ  
ントレット149、C. I. ビグメントレット166、  
C. I. ビグメントレット177、C. I. ビグメント  
レット178、C. I. ビグメントレット222等が挙  
げられる。オレジンまたはイエロー用の顔料として、  
C. I. ビグメントオレジン31、C. I. ビグメント  
オレジン43、C. I. ビグメントイエロー12、C.  
I. ビグメントイエロー13、C. I. ビグメントイエ  
ロー14、C. I. ビグメントイエロー15、C. I. ビ  
グメントイエロー17、C. I. ビグメントイエロー  
98、C. I. ビグメントイエロー94、C. I. ビグ  
メントイエロー138、C. I. ビグメントイエロー1  
80、C. I. ビグメントイエロー185、C. I. ビ  
グメントイエロー155、C. I. ビグメントイエロー  
156等が挙げられる。グリーンまたはシアン用の顔料  
としては、C. I. ビグメントブルー15、C. I. ビ  
グメントブルー15:2、C. I. ビグメントブルー1  
5:3、C. I. ビグメントブルー16、C. I. ビグ  
メントブルー60、C. I. ビグメントグリーン7等が  
挙げられる。また、染料としてはC. I. ソルベント  
ッド1、同49、同52、同58、同63、同111、  
同123、C. I. ソルベントイエロー19、同44、  
同77、同79、同81、同82、同93、同98、同  
103、同104、同112、同162、C. I. ソル  
ベントブルー25、同36、同60、同70、同93、  
同98等を用いる事ができ、またこれらの混合物も用い  
る事ができる。これらの有機顔料及び染料は所望に応じ  
て単独または複数を混合して使用することが可能である。また  
顔料の添加量は重合体に対して2〜20質量%であり、  
好ましくは3〜15質量%が選択される。

【0050】着色剤は表面改質して使用することもでき  
る。その表面改質剤としては、従来公知のものを使用す  
ることができ、具体的にはシランカップリング剤、チタ  
ンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等が好  
ましく用いることができる。

【0051】＜外添剤＞本発明のトナーには、流動性、  
帯電性の改良およびクリーニング性の向上などの目的  
で、いわゆる外添剤を添加して使用することができる。  
これら外添剤としては特に限定されるものではなく、種  
々の無機微粒子、有機微粒子及び骨格剤を使用する事が  
できる。無機微粒子としては、シリカ、チタン、アルミ  
ナ微粒子等が好ましく用いることができる。これら無機  
微粒子としては疎水性のものが好ましい。具体的には、  
シリカ微粒子として、例えば日本アエロジル社製の市販  
品R-805、R-976、R-974、R-974、R-972、  
R-812、R-809、ヘキスト社製のHV K-21  
50、H-200、キャボット社製の市販品TS-72  
0、TS-530、TS-610、H-5、MS-5等

16

が挙げられる。チタン微粒子としては、例えば、日本ア  
エロジル社製の市販品T-805、T-604、ティカ  
社製の市販品MT-100S、MT-100B、MT-  
500BS、MT-600、MT-600SS、JA-  
1、富士チタン社製の市販品TA-300S1、TA-  
500、TAF-130、TAF-510、TAF-5  
10T、出光興産社製の市販品IT-S、IT-OA、  
IT-OB、IT-OC等が挙げられる。アルミナ微粒  
子としては、例えば、日本アエロジル社製の市販品RF  
Y-C、C-604、石原産業社製の市販品TO-5  
5等が挙げられる。また、有機微粒子としては数平均  
次粒子径が10〜2000nm程度の球形の有機微粒子  
を使用することができる。このものとしては、スチレン  
やメチルメタクリレートなどの単独重合体やこれらの共  
重合体を使用することができる。清剤には、例えばステ  
アリン酸の亜鉛、アルミニウム、銅、マグネシウム、カ  
ルシウム等の塩、オレイン酸の亜鉛、マンガン、鉄、  
銅、マグネシウム等の塩、パルミチン酸の亜鉛、銅、マ  
グネシウム、カルシウム等の塩、リノール酸の亜鉛、カ  
ルシウム等の塩、リノール酸の亜鉛、カルシウムなど  
の塩等の高級脂肪酸の金属塩が挙げられる。これら外添  
剤の添加量は、トナーに対して0.1〜5質量%が好ま  
しい。

【0052】本発明のトナーは、難燃剤を含有する樹脂  
粒子と、着色剤粒子とを水系媒体中で塩析/融着させて  
得られる会合型のトナーである。このように、難燃剤が  
含有する樹脂粒子を塩析/融着させることで、難燃剤が  
微細に分散されたトナーを得ることができる。そして、  
本発明のトナーは、その製造時から表面に凹凸がある形  
状を有しており、さらに、樹脂粒子と着色剤粒子とを水  
系媒体中で融着して得られる会合型のトナーであるため  
に、トナー粒子間における形状および表面性の差がわか  
めて小さく、結果として表面性が均一となりやすい。こ  
のためにトナー間での定着性に差を生じにくく、定着  
性も良好に保つことができるものである。

【0053】＜トナーの製造工程＞本発明のトナーを製  
造する方法の一例としては、(1)単量体に難燃剤を溶  
解して単量体溶液を調整する溶着工程、(2)得られる  
単量体溶液を水系媒体中に分散する分散工程、(3)得  
られる単量体溶液の水系分散系を重合処理することによ  
り、難燃剤を含有する樹脂粒子の分散液(ラテックス)  
を調整する重合工程、(4)得られる樹脂粒子と、前記  
着色剤粒子とを水系媒体中で塩析/融着させて会合粒子  
(トナー粒子)を得る塩析/融着工程、(5)得られる  
会合粒子を水系媒体中より濾別し、当該会合粒子から界  
面活性剤などを洗浄除去する濾過・洗浄工程、(6)洗  
浄処理された会合粒子を外添剤を添加する外添剤添加  
工程が含まれていてもよい。

【0054】〔溶解工程〕単量体に難燃剤を溶解する方

(10)

17

法としては特に限定されるものではない。単量体への難  
燃剤の溶解量としては、最終的に得られるトナーにおけ  
る難燃剤の含有割合が1〜30質量%、好ましくは2〜  
20質量%、更に好ましくは3〜15質量%となる量と  
される。なお、この単量体溶液中に、油性性重合開始剤  
および他の油性性の成分を添加することもできる。

【0055】〔分散工程〕単量体溶液を水系媒体中に分  
散させる方法としては、特に限定されるものではない  
が、機械的エネルギーにより分散させる方法が好まし  
く、特に、臨界ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶  
解してなる水系媒体中に、機械的エネルギーを利用して  
単量体溶液を油滴分散させること(ミニエマルジョン法  
における必須の懸液)が好ましい。ここに、機械的エネ  
ルギーによる油滴分散を行うための分散機としては、特  
に限定されるものではないが、例えば「クレアミックス  
(登録商標)」、超音波分散機、機械式ホモジナイザ  
ー、マントンゴーリンおよび圧力式ホモジナイザーなど  
を挙げることができる。また、分散粒子径としては、1  
0〜1000nmとされ、好ましくは30〜300nm  
とされる。

【0056】〔重合工程〕重合工程においては、基本的  
には従来公知の重合法(乳化重合法、懸濁重合法、シー  
ド重合法などの造粒重合法)を採用することができる。  
好ましくは重合法の一例としては、ミニエマルジョン法、  
すなわち、臨界ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶  
解してなる水系媒体中に、機械的エネルギーを利用して  
単量体溶液を油滴分散させて得られる分散液に水性性重  
合開始剤を添加して、ラジカル重合させる方法と挙げる  
ことができる。

【0057】〔塩析/融着工程〕塩析/融着工程におい  
ては、上記の重合工程により得られる樹脂粒子の分散液  
に着色剤粒子の分散液を添加し、前記樹脂粒子と、前記  
着色剤粒子とを水系媒体中で塩析/融着させる。また、  
当該塩析/融着工程においては、樹脂粒子および着色剤  
粒子とともに、荷電制御剤などの内添剤粒子なども融着  
させることもできる。

【0058】〔塩析/融着工程における「水系媒体」と  
は、主成分(50質量%以上)が水からなるものをい  
う。ここに、水以外の成分としては、水に溶解する有機  
溶媒を挙げることができ、例えばメタノール、エタノー  
ル、イソプロパノール、ブタノール、アセトン、メチル  
エチルケトン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。  
これらのうち、樹脂を溶解しない有機溶媒であるメタノ  
ール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールのよ  
うなアルコール系有機溶媒が特に好ましい。

【0059】塩析/融着工程に使用される着色剤粒子  
は、着色剤を水系媒体中に分散することにより調製する  
ことが可能である。着色剤の分散処理は、水中で界面活性剤  
濃度を臨界ミセル濃度(CMC)以上にした状態で行わ  
れる。着色剤の分散処理に使用する分散機は特に限定さ

(10)

18

れないが、好ましくは「クレアミックス」、超音波分散  
機、機械的ホモジナイザー、マントンゴーリンや圧力式  
ホモジナイザー等の加圧分散機、サンドグラインダー、  
ガッツマンミルやダイヤモンドフラインミル等の媒体型  
分散機が挙げられる。また、使用される界面活性剤とし  
ては、前述の界面活性剤と同様のものを挙げることで  
きる。

【0060】なお、着色剤(粒子)は表面改質されてい  
てもよい。着色剤の表面改質法は、溶液中に着色剤を分  
散させ、その分散液中に表面改質剤を添加し、この系を  
昇温することにより反応させる。反応終了後、着色剤を  
濾別し、同一の溶媒で洗浄濾過を繰り返した後、乾燥す  
ることにより、表面改質剤で処理された着色剤(顔料)  
が得られる。

【0061】塩析/融着法は、樹脂粒子と着色剤粒子と  
が存在している水中に、アルカリ金属塩および/または  
アルカリ土類金属塩等からなる塩析剤を臨界凝集濃度以  
上の凝集剤として添加し、次いで、前記樹脂粒子のガラ  
ス転移点以上に加熱すること塩析を進行させると同時  
に融着を行う工程である。この工程では、水に無限溶解  
する有機溶媒を添加してもよい。

【0062】ここで、塩析剤であるアルカリ金属塩及び  
アルカリ土類金属塩は、アルカリ金属として、リチウ  
ム、カリウム、ナトリウム等が挙げられ、アルカリ土類  
金属として、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウ  
ム、バリウムなどが挙げられ、好ましくはカリウム、ナ  
トリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウムが挙げ  
られる。また塩を構成するものとしては、塩素塩、臭素  
塩、炭素塩、硫酸塩、硝酸塩等が挙げられる。

【0063】さらに、前記水に無限溶解する有機溶媒と  
しては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、  
2-プロパノール、エチレングリコール、グリセリン、  
アセトン等があげられるが、炭素数が3以下のメタノー  
ル、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール  
のアルコールが好ましく、特に、2-プロパノールが好  
ましい。

【0064】塩析/融着工程においては、塩析剤を添加  
した後に設置する時間(加熱を開始するまでの時間)を  
できるだけ短くすることが好ましい。すなわち、塩析剤  
を添加した後、樹脂粒子および着色剤粒子の分散液の加  
熱をできるだけ速やかに開始し、樹脂粒子のガラス転移  
温度以上とすることが好ましい。この理由としては明確  
ではないが、塩析した後の放置時間によって、粒子の凝  
集状態が変動し、粒径分布が不安定になったり、融着さ  
せたトナーの表面性が変動したりする問題が発生する。

加熱を開始するまでの時間(放置時間)は、通常30分  
以内とされ、好ましくは10分以内である。塩析剤を添  
加する温度は特に限定されないが、樹脂粒子のガラス転  
移温度以下であることが好ましい。

【0065】また、塩析/融着工程においては、加熱に









(15)

27

【0121】図2に示した定着装置による定着条件の一例を示せば、定着温度(加熱ローラー10の表面温度)が150〜210℃とされ、定着経路が80〜640 mm/secとされる。

【0122】本発明において使用する定着装置には、必要に応じてクリーニング機構を付与してもよい。この場合には、シリコンオイルを定着部の上ローラー(加熱ローラー)に供給する方式として、シリコンオイルを合浸したパッド、ローラー、ウェーブ等で供給し、クリーニングする方法が使用できる。シリコンオイルとしては耐熱性の高いものが使用され、ポリジメチルシリコン、ポリフェニルメチルシリコン、ポリブチルシリコン等が使用できる。粘度の低いものは使用時に流出量が大きくなることから、20℃における粘度が1〜100 Pa・sのもの好適に使用される。

【0123】但し、本発明による効果は、シリコンオイルを供給しない、または、シリコンオイルの供給量がきわめて低い定着装置により、カラー定着画像を形成する工程を含む場合に特に顕著に発揮される。従って、シリコンオイルを供給する場合であっても、その供給量は2 mg/A以下とすることが好ましい。シリコンオイルの供給量を2 mg/A以下とすることにより、定着後の転写紙(画像形成支持体)6に対するシリコンオイルの付着量が少なく、転写紙へ付着したシリコンオイルによるボールペン等の油性筆の記入しづらさがなく、加減性が損なわれることはない。また、シリコンオイルの塗布による耐アブセツト性の経時的な低下、シリコンオイルによる光学系や帯電性の汚染などの問題を回避することができる。

【0124】ここに、シリコンオイルの供給量は、所定温度に加熱した定着装置(ローラー間)に転写紙(A4サイズ)の白紙を連続して100枚通過させ、連続前における定着装置の質量変化( $\Delta w$ )を測定して算出される( $\Delta w/100$ )。

【0125】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。なお、以下において「部」は「質量部」を意味する。

【0126】【調製例1】攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた5000 mlのセバプルフラスコに、アニオン系界面活性剤(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム; SDS) 7.08 gをイオン交換水2760 gに溶解させた界面活性剤溶液(水系媒体)を仕込み、窒素気流下230 rpmの攪拌速度で攪拌しながら、内温を80℃に昇温させた。一方、上記式(19)で表される化合物(以下、「例示化合物(19)」)という。72.0 gを、スチレン115.1 g、n-ブチルアクリレート42.0 g、メタクリル酸

10.9 gからなる単量体混合液に添加し、80℃に加熱して溶解させた単量体混合液を調製した。循環経路を有す

28

る機械式分散機により、前記界面活性剤溶液(80℃)中に、前記単量体溶液(80℃)を混合分散させ、均一な分散粒子径を有する乳化粒子(油滴)の分散液を調製した。次いで、この分散液に、重合開始剤(過硫酸カリウム; KPS) 0.84 gをイオン交換水200 gに溶解させた開始剤溶液を添加し、この系を80℃にて3時間間隔にわたり加熱、攪拌することにより重合(第1段階重)を行い、ラテックスを調製した。次いで、このラテックスに、重合開始剤(KPS) 7.73 gをイオン交換水240 mlに溶解させた開始剤溶液を添加し、15分経過後、80℃で、スチレン383.6 g、n-ブチルアクリレート140.0 g、メタクリル酸36.4 g、t-ドデシルメルカプタン13.7 gからなる単量体混合液を126分間かけて滴下した。滴下終了後、6分間間隔にわたり加熱攪拌することにより重合(第2段階重)を行った後、40℃まで冷却しラテックス(離型剤)を核部に含有する核殻構造の樹脂粒子の分散液を得た。このラテックスを「ラテックス(1)」とする。

【0127】【調製例2】例示化合物(19)の添加量を60.0 gとしたこと以外には調製例1と同様にしてラテックスを得た。ラテックス(離型剤)を核部に含有する核殻構造の樹脂粒子の分散液を得た。このラテックスを「ラテックス(2)」とする。

【0128】【調製例3】例示化合物(19)の添加量を96.0 gとしたこと以外には調製例1と同様にしてラテックスを得た。ラテックス(離型剤)を核部に含有する核殻構造の樹脂粒子の分散液を得た。このラテックスを「ラテックス(3)」とする。

【0129】【調製例4】例示化合物(19)の添加量を120.0 gとしたこと以外には調製例1と同様にしてラテックスを得た。ラテックス(離型剤)を核部に含有する核殻構造の樹脂粒子の分散液を得た。このラテックスを「ラテックス(4)」とする。

【0130】【調製例5】例示化合物(19)に代えて、上記式(18)で表される化合物(以下、「例示化合物(18)」)という。72.0 gを添加したこと以外には調製例1と同様にしてラテックスを得た。ラテックス(離型剤)を核部に含有する核殻構造の樹脂粒子の分散液を得た。このラテックスを「ラテックス(5)」とする。

【0131】【調製例6】例示化合物(19)に代えて、上記式(17)で表される化合物(以下、「例示化合物(17)」)という。72.0 gを添加したこと以外には調製例1と同様にしてラテックスを得た。ラテックス(離型剤)を核部に含有する核殻構造の樹脂粒子の分散液を得た。このラテックスを「ラテックス(6)」とする。

【0132】【調製例7】例示化合物(19)に代えて、上記式(8)で表される化合物(以下、「例示化合物(8)」)という。120.0 gを添加したこと以外には

29

調製例1と同様にしてラテックスを得た。ラテックス(離型剤)を核部に含有する核殻構造の樹脂粒子の分散液を得た。このラテックスを「ラテックス(7)」とする。

【0133】【調製例8】第1段階重(高分子量成分の合成)を行うために添加した過硫酸カリウムの量を0.42 gに変更したこと以外には調製例2と同様にしてラテックスを得た。ラテックス(離型剤)を核部に含有する核殻構造の樹脂粒子の分散液を得た。このラテックスを「ラテックス(8)」とする。

【0134】【調製例9】第2段階重(低分子量成分の合成)を行うために添加した過硫酸カリウムの量を9.276 gに変更したこと以外には調製例2と同様にしてラテックスを得た。ラテックス(離型剤)を核部に含有する核殻構造の樹脂粒子の分散液を得た。このラテックスを「ラテックス(9)」とする。

【0135】【調製例10】第2段階重(低分子量成分の合成)を行うために添加したt-ドデシルメルカプタン(連鎖移動剤)の量を16.44 gに変更したこと以外には調製例2と同様にしてラテックスを得た。ラテックス(離型剤)を核部に含有する核殻構造の樹脂粒子の分散液を得た。このラテックスを「ラテックス(10)」とする。

【0136】【調製例11】攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた5000 mlのセバプルフラスコに、アニオン系界面活性剤(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム; SDS) 8.4 gをイオン交換水2760 gに溶解させた界面活性剤溶液(水系媒体)を仕込み、窒素気流下230 rpmの攪拌速度で攪拌しながら、内温を80℃に昇温させた。一方、例示化合物(19) 86.4 gを、スチレン138.1 g、n-ブチルアクリレート50.4 g、メタクリル酸13.1 gからなる単量体混合液に添加し、80℃に加熱して溶解させた単量体混合液を調製した。循環経路を有する機械式分散機により、前記界面活性剤溶液(80℃)中に、前記単量体溶液(80℃)を混合分散させ、均一な分散粒子径を有する乳化粒子(油滴)の分散液を調製した。次いで、この分散液に、重合開始剤(過硫酸カリウム; KPS) 0.84 gをイオン交換水200 gに溶解させた開始剤溶液を添加し、この系を80℃にて3時間間隔にわたり加熱、攪拌することにより重合(第1段階重)を行い、ラテックスを調製した。次いで、このラテックスに、重合開始剤(KPS) 6.0 gをイオン交換水240 mlに溶解させた開始剤溶液を添加し、15分経過後、80℃で、スチレン306.9 g、n-ブチルアクリレート112.0 g、メタクリル酸29.12 g、t-ドデシルメルカプタン10.96 gからなる単量体混合液を120分間かけて滴下した。滴下終了後、6分間間隔にわたり加熱攪拌することにより重合(第2段階重)を行った後、40℃まで冷却しラテックス(離型剤)

を核部に含有する核殻構造の樹脂粒子の分散液を得た。このラテックスを「ラテックス(11)」とする。

【0137】【調製例12】攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた5000 mlのセバプルフラスコに、アニオン系界面活性剤(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム; SDS) 5.6 gをイオン交換水2760 gに溶解させた界面活性剤溶液(水系媒体)を仕込み、窒素気流下230 rpmの攪拌速度で攪拌しながら、内温を80℃に昇温させた。一方、例示化合物(19) 57.6 gを、スチレン92.1 g、n-ブチルアクリレート33.3 g、メタクリル酸8.7 gからなる単量体混合液に添加し、80℃に加熱して溶解させた単量体混合液を調製した。循環経路を有する機械式分散機により、前記界面活性剤溶液(80℃)中に、前記単量体溶液(80℃)を混合分散させ、均一な分散粒子径を有する乳化粒子(油滴)の分散液を調製した。次いで、この分散液に、重合開始剤(過硫酸カリウム; KPS) 0.6 gをイオン交換水200 gに溶解させた開始剤溶液を添加し、この系を80℃にて3時間間隔にわたり加熱、攪拌することにより重合(第1段階重)を行い、ラテックスを調製した。次いで、このラテックスに、重合開始剤(KPS) 9.1 gをイオン交換水240 mlに溶解させた開始剤溶液を添加し、15分経過後、80℃で、スチレン498.7 g、n-ブチルアクリレート182.0 g、メタクリル酸47.3 g、t-ドデシルメルカプタン17.8 gからなる単量体混合液を120分間かけて滴下した。滴下終了後、6分間間隔にわたり加熱攪拌することにより重合(第2段階重)を行った後、40℃まで冷却しラテックス(離型剤)を核部に含有する核殻構造の樹脂粒子の分散液を得た。このラテックスを「ラテックス(12)」とする。

【0138】【調製例13】n-ドデシル硫黄ナトリウム9.2 gをイオン交換水160 mlに攪拌溶解した。この溶液を攪拌しながら、カーボンブラック「リールガル330R」(キャボット社製) 20 gを徐々に添加し、次いで、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クレアミックス(CLEAR MIX)」(エム・テック(株)製)を用いて分散処理することにより、着色剤粒子の分散液(以下、「着色剤分散液(1)」)という。を調製した。この着色剤分散液(1)における着色剤粒子の粒子径を、電気流動光散乱光度計「ELS-800」(大塚電子社製)を用いて測定したところ、重量平均粒子径が112 nmであった。

【0139】【調製例14】得られたラテックス(1) 1250 gと、イオン交換水2000 mlと、上記のようにして得られた着色剤分散液(1)とを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた5リットルの四つ口フラスコに入れ攪拌した。内温を30℃に調整した後、この溶液に5 Nの水酸化ナトリウム水溶液を加え、pHを10.0に調整した。次いで、塩化マグネ

(16)

30

を核部に含有する核殻構造の樹脂粒子の分散液)を得た。このラテックスを「ラテックス(11)」とする。

【0137】【調製例12】攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた5000 mlのセバプルフラスコに、アニオン系界面活性剤(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム; SDS) 5.6 gをイオン交換水2760 gに溶解させた界面活性剤溶液(水系媒体)を仕込み、窒素気流下230 rpmの攪拌速度で攪拌しながら、内温を80℃に昇温させた。一方、例示化合物(19) 57.6 gを、スチレン92.1 g、n-ブチルアクリレート33.3 g、メタクリル酸8.7 gからなる単量体混合液に添加し、80℃に加熱して溶解させた単量体混合液を調製した。循環経路を有する機械式分散機により、前記界面活性剤溶液(80℃)中に、前記単量体溶液(80℃)を混合分散させ、均一な分散粒子径を有する乳化粒子(油滴)の分散液を調製した。次いで、この分散液に、重合開始剤(過硫酸カリウム; KPS) 0.6 gをイオン交換水200 gに溶解させた開始剤溶液を添加し、この系を80℃にて3時間間隔にわたり加熱、攪拌することにより重合(第1段階重)を行い、ラテックスを調製した。次いで、このラテックスに、重合開始剤(KPS) 9.1 gをイオン交換水240 mlに溶解させた開始剤溶液を添加し、15分経過後、80℃で、スチレン498.7 g、n-ブチルアクリレート182.0 g、メタクリル酸47.3 g、t-ドデシルメルカプタン17.8 gからなる単量体混合液を120分間かけて滴下した。滴下終了後、6分間間隔にわたり加熱攪拌することにより重合(第2段階重)を行った後、40℃まで冷却しラテックス(離型剤)を核部に含有する核殻構造の樹脂粒子の分散液を得た。このラテックスを「ラテックス(12)」とする。

【0138】【調製例13】n-ドデシル硫黄ナトリウム9.2 gをイオン交換水160 mlに攪拌溶解した。この溶液を攪拌しながら、カーボンブラック「リールガル330R」(キャボット社製) 20 gを徐々に添加し、次いで、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クレアミックス(CLEAR MIX)」(エム・テック(株)製)を用いて分散処理することにより、着色剤粒子の分散液(以下、「着色剤分散液(1)」)という。を調製した。この着色剤分散液(1)における着色剤粒子の粒子径を、電気流動光散乱光度計「ELS-800」(大塚電子社製)を用いて測定したところ、重量平均粒子径が112 nmであった。

【0139】【調製例14】得られたラテックス(1) 1250 gと、イオン交換水2000 mlと、上記のようにして得られた着色剤分散液(1)とを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた5リットルの四つ口フラスコに入れ攪拌した。内温を30℃に調整した後、この溶液に5 Nの水酸化ナトリウム水溶液を加え、pHを10.0に調整した。次いで、塩化マグネ

30



(19)



(21)

39

k、2Y、2M、2Cに対応して、現像剤1Bk~12Bk、現像剤1Y~12Y、現像剤1M~12M、現像剤1C~12C。比較用現像剤1Bk、1Y、1M、1C、比較用現像剤2Bk、2Y、2M、2Cとする。

【0169】〔定着装置の作製〕図1に示したような圧接方式の定着装置（定着装置1~7）を作製した。

【0170】〔定着装置1〕中央部にヒーターを内蔵するアルミ合金からなる円筒状（内径=30mm、肉厚=1.0mm、全幅=310mm）の芯金表面を、スポンジ状シリコンゴム（アスカーC硬度30°、厚み8mm）で被覆することにより加熱ローラー（上ローラー）を構成し、鉄からなる円筒状（内径=40mm、肉厚=2.0mm）の芯金表面を、スポンジ状シリコンゴム（アスカーC硬度30°、厚み2mm）で被覆することにより加熱ローラー（下ローラー）を構成し、当該加熱ローラーと当該加熱ローラーとを150Nの総荷重により当接させて6.6mm幅のニップを形成させた。この\*

40

\*定着装置を使用して、印字の線速を180mm/secに設定した。なお、定着装置のクリーニング機構として、ポリジフェニルシリコン（20℃の粘度が10Pa・sのもの）を含浸したウェッジ方式の供給方式を使用した。定着温度は加熱ローラーの表面温度で制御した（設定温度175℃）。なお、シリコンオイルの塗布量は0.6mg/A4とした。これを「定着装置1」とする。

【0171】〔定着装置2~6〕下記表7に従って、加熱ローラーの表面被覆層（シリコンゴム）のアスカーC硬度および厚さ；加熱ローラーの表面被覆層（シリコンゴム）のアスカーC硬度および厚さ；当接荷重（総荷重）、ニップ幅の少なくとも1つの条件が定着装置1と異なる定着装置2~6を作製した。

【0172】

【表7】

	加熱ローラーの表面被覆層（シリコンゴム）		加熱ローラーの表面被覆層（シリコンゴム）	ニップ幅	総荷重	シリコンオイル塗布量
	アスカーC硬度	厚さ（mm）	アスカーC硬度	厚さ（mm）	（N）	（mg/A4）
定着装置1	30	8	30	2	150	0.6
定着装置2	26	5	30	4	150	0.3
定着装置3	16	3	30	3	150	0.5
定着装置4	1	2	55	2	150	0.3
定着装置5	1	3	20	2	200	0
定着装置6	30	4	30	2	200	0.6

【0173】〔定着装置7〕中央部にヒーターを内蔵するアルミ合金からなる円筒状（内径=40mm、肉厚=1.0mm、全幅=310mm）の芯金表面を、テトラフロロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）からなるチューブ（厚み=120μm）で被覆することにより加熱ローラー（上ローラー）を構成し、鉄からなる円筒状（内径=40mm、肉厚=2.0mm）の芯金表面を、スポンジ状シリコンゴム（アスカーC硬度=48、厚み=2mm）で被覆することにより加熱ローラー（下ローラー）を構成し、当該加熱ローラーと当該加熱ローラーとを150Nの総荷重により当接させて5.8mm幅のニップを形成させた。この定着装置を使用して、印字の線速を250mm/secに設定した。なお、定着装置のクリーニング機構として、ポリジフェニルシリコン（20℃の粘度が10Pa・sのもの）を含浸したウェッジ方式の供給方式を使用した。定着温度は加熱ローラーの表面温度で制御した。なお、シリコンオイルの塗布量は0.6mg/A4とした。これを「定着装置7」とする。

【0174】＜実施例1~18および比較例1~2＞下記表8に示す組合せに従って、現像剤（nBk/nY/nC）

50

字されているA4のハーフトーン画像（画像濃度が紙の

41

濃度を「0」としたときの相対反射濃度が1.0のもの）を印字して定着率を測定した。定着率は、定着画像を「サラシ布」を巻いた1kgのおもりで擦った前後の画像濃度から、下記式によって算出した。結果を下記表9に示す。

【0177】  
【数3】定着率（%）=〔（擦り後の画像濃度）/（擦り前の画像濃度）〕×100

【0178】（2）裏面汚れ：フルカラー画像（画素率=50%）を連続して1,000枚印刷した（これを10サイクルとする）。この操作を10サイクル行っ。なお、各サイクル毎ごとに一晩休止した。その後、各サイクル開始時の形成画像（休止後1枚目）の裏面側の汚れの有無・程度（裏面汚れ）を肉眼で観察し、下記の基準に従ってA~Cのランク付けを行った。ランクCに至ったサイクル数（ランクC発生回数）および10サイクル終了時における汚れのランク（10回目の汚れランク）を下記表9に示す。

【0179】

\* 【表8】

	現像剤		定着装置
	実施例1	実施例2	
実施例1	現像剤 1Bk/1Y/1M/1C	現像剤 2Bk/2Y/2M/2C	定着装置1
実施例2	現像剤 2Bk/1Y/2M/2C	現像剤 3Bk/3Y/3M/3C	定着装置1
実施例3	現像剤 3Bk/3Y/3M/3C	現像剤 4Bk/4Y/4M/4C	定着装置1
実施例4	現像剤 4Bk/4Y/4M/4C	現像剤 5Bk/5Y/5M/5C	定着装置1
実施例5	現像剤 5Bk/5Y/5M/5C	現像剤 6Bk/6Y/6M/6C	定着装置1
実施例6	現像剤 6Bk/6Y/6M/6C	現像剤 7Bk/7Y/7M/7C	定着装置1
実施例7	現像剤 7Bk/7Y/7M/7C	現像剤 8Bk/8Y/8M/8C	定着装置1
実施例8	現像剤 8Bk/8Y/8M/8C	現像剤 9Bk/9Y/9M/9C	定着装置1
実施例9	現像剤 9Bk/9Y/9M/9C	現像剤 10Bk/10Y/10M/10C	定着装置1
実施例10	現像剤 10Bk/10Y/10M/10C	現像剤 11Bk/11Y/11M/11C	定着装置1
実施例11	現像剤 11Bk/11Y/11M/11C	現像剤 12Bk/12Y/12M/12C	定着装置1
実施例12	現像剤 12Bk/12Y/12M/12C	現像剤 1Bk/1Y/1M/1C	定着装置2
実施例13	現像剤 1Bk/1Y/1M/1C	現像剤 1Bk/1Y/1M/1C	定着装置3
実施例14	現像剤 1Bk/1Y/1M/1C	現像剤 1Bk/1Y/1M/1C	定着装置4
実施例15	現像剤 1Bk/1Y/1M/1C	現像剤 1Bk/1Y/1M/1C	定着装置5
実施例16	現像剤 1Bk/1Y/1M/1C	現像剤 1Bk/1Y/1M/1C	定着装置6
実施例17	現像剤 1Bk/1Y/1M/1C	現像剤 1Bk/1Y/1M/1C	定着装置7
実施例18	現像剤 1Bk/1Y/1M/1C	比較用現像剤 1Bk/1Y/1M/1C	定着装置1
比較例1	比較用現像剤 1Bk/1Y/1M/1C	比較用現像剤 2Bk/2Y/2M/2C	定着装置1

【0183】

【表9】

(22)

42

\*・ランクA：まったく汚れなし  
・ランクB：かすかな汚れが発生するが、実用上問題なし。  
・ランクC：汚れが目視で観察でき、実用上問題となる。

【0180】（3）グリーン系の二次色のクロマ：上記（2）のフルカラー画像の形成（1,000枚×10サイクル）において、初期（1サイクルの1枚目）および最終時点（10サイクルの1,000枚目）の複写画像の各々について、「マクベスカラーアイ」を使用して、グリーン系の二次色のクロマを測定して色再現性を評価した。ここに、光源視野（ASTM-D65）2°、SCモードで評価した。

【0181】（4）標準光沢度：上記（2）のフルカラー画像の形成における初期の複写画像（1サイクルの1枚目）について、上記方法に従って、標準光沢度を測定した。結果を下記表9に示す。

【0182】

\* 【表8】

(23)

44

43

	定着率	裏面防れ		照度 光強度 (初期)	グリーンの クロー	
		ランタC 発生回数	10回目の 防れランタ		初期	最終 時点
実施例1	95%	-	ランタA	22	63	63
実施例2	93%	-	ランタA	22	63	63
実施例3	95%	-	ランタA	21	64	64
実施例4	95%	-	ランタA	21	64	64
実施例5	92%	-	ランタB	23	64	64
実施例6	92%	-	ランタA	22	65	65
実施例7	94%	-	ランタA	22	64	64
実施例8	92%	-	ランタA	22	64	64
実施例9	97%	-	ランタA	21	62	62
実施例10	96%	-	ランタA	23	61	61
実施例11	89%	-	ランタA	21	61	61
実施例12	97%	-	ランタA	21	61	61
実施例13	91%	-	ランタA	19	63	63
実施例14	96%	-	ランタA	19	64	64
実施例15	94%	-	ランタA	18	63	63
実施例16	98%	-	ランタB	25	62	62
実施例17	97%	-	ランタA	25	62	62
実施例18	95%	-	ランタA	27	63	63
比較例1	82%	5回目	ランタC	16	52	50
比較例2	81%	7回目	ランタC	30	51	49

【0184】

【発明の効果】本発明のトナーによれば、シリコンオイルを供給しない、または、シリコンオイルの供給量がきわめて低い定着装置によりカラー定着画像を形成する工程を含む画像形成方法に使用される場合であっても、オフセット現象が発生せず、定着率が高くても色再現性に優れた画像を長期にわたり形成することができ

る。  
【0185】本発明の画像形成方法によれば、シリコンオイルを供給しない、または、シリコンオイルの供給量がきわめて低い定着装置によりカラー画像を形成する場合であっても、オフセット現象が発生せず、定着率が高くても色再現性に優れた画像を長期にわたり形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明において使用する定着装置の一例を示す断面図である。

【図2】本発明の画像形成方法を実施するための画像形成装置の概略構成図である。

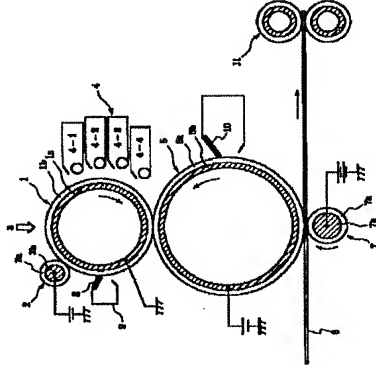
【符号の説明】

- 1 帯電担持体
- 2 帯電ローラー

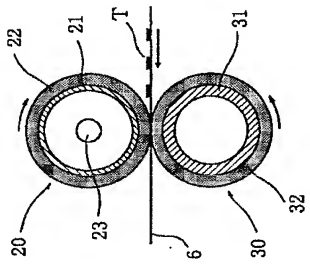
- 2 a 導電性弾性層
- 2 b 芯金
- 3 露光
- 4 現像器 (4-1、4-2、4-3、4-4)
- 5 中間転写体
- 5 a 弾性層
- 5 b 芯金
- 6 転写紙 (画像形成支持体)
- 7 転写ローラー
- 7 a 弾性層
- 7 b 芯金
- 8 クリーナー部材
- 9 残トナー容器
- 10 クリーナー部材
- 11 定着装置
- 20 加熱ローラー
- 21 芯金
- 22 被覆層
- 23 加熱部材
- 30 加圧ローラー
- 31 芯金
- 32 被覆層

(24)

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 白勢 明三

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社  
会社内

(72)発明者 山崎 弘

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社  
会社内

(72)発明者 添田 香織

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社  
会社内

Fターム(参考) 2H005 AA06 AB01 AB06 CA14 DA06

2H033 AA09 AA11 BA46 BA58 BB01

BB28